

Скорость распыления металлов в тлеющем разряде постоянного тока, используемом в атомно-эмиссионной спектроскопии

А.Л. Чичерская*, А.А. Пупышев

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*

**Адрес для переписки: Чичерская Анна Леонидовна, E-mail: a.chicherskaya@gmail.com*

Поступила в редакцию 29 июня 2015 г., после исправлений – 11 августа 2015 г.

Численные значения скорости катодного распыления материалов необходимы для проведения послойного анализа и получения мультиматричных градуировочных зависимостей в методе атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом. В работе измерены скорости катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока для 26 элементов. Сопоставление с опубликованными данными показало хорошую согласованность результатов и подтвердило необходимость проведения таких измерений для конкретных условий анализа. Установлено, что значение скорости катодного распыления элементов сложным образом зависит от их физико-химических характеристик. Рассмотрена связь скоростей катодного распыления с различными физико-химическими свойствами элементов: атомным номером, атомной массой, температурами плавления и кипения, энергией сублимации и энергией кристаллической решетки. Показана периодическая зависимость значений скорости распыления элементов от их атомного номера и атомной массы, что подтверждается литературными данными. В соответствии с теорией распыления твердых тел П. Зигмунда и полуэмпирическим уравнением коэффициента распыления установлено, что скорость катодного распыления материала зависит от его энергии сублимации, т.е. определяется в первую очередь значениями его атомного радиуса, температуры плавления и плотности. Найденная взаимосвязь подтверждена статистическими расчетами методами линейной и нелинейной регрессии. Полученная зависимость скорости катодного распыления от физико-химических характеристик металла позволяет прогнозировать значение скорости распыления материала, выявлять ошибочные измерения, оценивать границы применимости метода анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия, тлеющий разряд постоянного тока, скорость катодного распыления элементов, физико-химические свойства элементов, теория распыления твердых тел, коэффициент распыления.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 3, pp. 230-241

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.003

The sputtering rate of elements in DC glow discharge, used in atomic emission spectrometry

A.L. Chicherskaya*, A.A. Pupyshev

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
ul. Mira, 19, Yekaterinburg, 620002, Russian Federation*

**Corresponding author: Anna Chicherskaya, E-mail: a.chicherskaya@gmail.com*

Submitted 29 June 2015, received in revised form 11 August 2015

The numerical values of the cathode sputtering rate of the materials are needed to conduct the layered analysis and produce multi-matrix calibration dependencies using the method of atomic emission spectrometry glow discharge. In the current work the cathode sputtering rate in DC glow discharge was measured for 26 elements. A comparison with published data showed good consistency of the results and confirmed the need for such measurements for the specific conditions of the analysis. It was determined that the values of the cathode sputtering rate of elements are dependent on their physicochemical characteristics in a complex manner. The relationship between the cathode sputtering rate of elements with their physical and chemical properties such as atomic number, atomic weight, melting and boiling points, the sublimation energy and

the energy of the crystal lattice was studied in a great detail. The periodic dependence of the values of the sputtering rate of elements from their atomic number and atomic mass was demonstrated and also confirmed by the published data. According to the P. Sigmund's theory of sputtering solids and semi-empirical equation of the sputtering coefficient it was found that the cathode sputtering rate of the material depends on the energy of sublimation i.e. it is determined by the values of its atomic radius, melting point and density. The found relationship was confirmed by the statistical calculations using both linear and non-linear regression. The discovered dependence of the cathode sputtering rate from the physicochemical characteristics of the metal allows predicting the velocity dispersion of the material, identify erroneous measurements and evaluate the limits of applicability of the analysis method.

Keyword: atomic-emission spectrometry, current direct glow discharge, the sputtering rate of metals, physical-chemical properties of metals, theory spraying solids, sputtering coefficient.

Введение

Знание скорости катодного распыления материала анализируемого образца обязательно для проведения послойного атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом. При известных численных значениях этого параметра становится возможным измерение толщины покрытий, а также получение единой

градуировки для количественного определения их химического состава.

Измерения скорости распыления отдельных элементов в тлеющем разряде постоянного тока приведены во многих опубликованных работах данного направления, но лишь в некоторых [1-4] есть сводки данных (табл. 1) по абсолютным скоростям катодного распыления элементов (SR_{Me} (мкг/с) и относительным скоростям распыления $RSR_{Me/Fe}$ (без-

Таблица 1

Опубликованные в литературе и полученные нами экспериментально значения скоростей распыления SR_{Me} (мкг/с) и относительных скоростей распыления $RSR_{Me/Fe}$ различных элементов в тлеющем разряде постоянного тока

Элемент	Опубликованные данные				Наш эксперимент	
	SR_{Me} [1, 4]	$RSR_{Me/Fe}$ [1, 4]	$RSR_{Me/Fe}$ [2]	$RSR_{Me/Fe}$ [3]	$SR_{Me(эксп.)}$	$RSR_{Me/Fe(эксп.)}$
Ag	26	8.1	-	9.3	26.0	6.7
Al	1.0	0.3	0.39	0.37	1.3	0.3
Au	38	11.9	5	8.1	-	-
Be	-	-	-	-	1.24	0.34
C	-	-	-	-	1.70	0.46
Cd	-	-	-	-	36.9	10.0
Bi*	-	-	-	-	80.7	37.3
Co	-	-	1.16	1.8	6,5	1,8
Cr	4.3	1.3	1.1	1.0	-	-
Cu	9.2	2.9	3.57	3.5	13.5	3.7
Dy	-	-	-	-	17.5	4,7
Fe	3.2	1.0	-	1.0	3.7	1.0
Fe*	-	-	-	-	2.2	1.0
Ge	-	-	-	-	7,8	2,1
Hf	9,3	2,9	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	2.61	0.70
Mo	3.2	1.0	-	1.3	6.2	1.7
Nb	-	-	0.71	0.71	1.9	0.5
Nd	-	-	-	-	13.7	3.7
Ni	4.2	1.3	1.81	1.5	5.5	1.5
Pb	-	-	-	17	42.0	11.3
Sb	-	-	-	-	23.8	6.4
Si	-	-	0.25	0.21	0.7	0.2
Sn	17	5.3	-	6.5	21.1	5.7
Sm	-	-	-	-	15.9	4.3
Ta	-	-	-	3.4	12.3	3.3
Ti	1.1	0.3	0.43	0.43	1.6	0.4
V	-	-	-	0.5	-	-
W	-	-	2.5	2.9	10,3	2,8
Zn	15	4.7	3.33	8.2	20.0	5.4
Zr	3.7	1.2	0.5	0.77	4,6	1,2

Примечания: «-» – отсутствие данных; в [1, 4] данные получены при напряжении питания разряда 700 В и силе тока 20 мА; * – значения $SR_{(эксп.)}$ и $RSR_{(эксп.)}$ измерены для сопоставления при менее жестких условиях разряда (напряжение 700 В и сила тока 15 мА), так как при больших значениях этих параметров происходит плавление материала, и нет возможности получить надежные экспериментальные данные.

размерная величина): отношение скорости распыления испытуемого элемента к скорости распыления металла, взятого за репер – обычно это железо ($RSR_{Me/Fe} = SR_{Me} / SR_{Fe}$) или никель ($RSR_{Me/Ni} = SR_{Me} / SR_{Ni}$). Значения SR_{Me} зависят от физико-химических характеристик распыляемого элемента и операционных параметров тлеющего разряда, а относительные скорости распыления не зависят от операционных параметров разряда и диаметра анода [3, р. 84]. Поэтому последние удобнее сопоставлять между собой и использовать в количественных оценках.

По этой причине все опубликованные в [1-4] скорости распыления элементов в тлеющем разряде постоянного тока представлены нами в табл. 1 в виде относительной скорости распыления. Для этого значения SR_{Me} , приведенные в [1, 4], пересчитаны в $RSR_{Me/Fe}$ по SR_{Fe} , измеренной при тех же операционных параметрах разряда. В [2] есть значения обратной величины относительной скорости распыления $1/RSR_{Me/Fe}$, которые пересчитаны нами для табл. 1 также в $RSR_{Me/Fe}$. В [3, р. 90] указан диапазон опубликованных значений $RSR_{Me/Fe}$, поэтому в табл. 1 мы приводим лишь среднее значение относительной скорости распыления для этого диапазона. Необходимо также отметить, что значения $1/RSR_{Me/Fe}$ в [2] и $RSR_{Me/Fe}$ в [3] опубликованы без указания параметров разряда (силы тока и напряжения), при которых они были получены.

Несмотря на имеющиеся многочисленные отдельные экспериментальные данные, а также сводки данных по скоростям катодного распыления элементов, авторы [3, р. 90] и [5, р. 19] настоятельно рекомендуют исследователям самостоятельно определять эти параметры для аналитических целей, так как их значения, измеренные обычно в несколько разных условиях экспериментов, могут очень сильно отличаться между собой (на примере сплавов показано отличие до 100 %). Поэтому определенный научный и практический интерес для атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока представляет сопоставление скоростей катодного распыления, полученных разными авторами. Это необходимо для выявления общих закономерностей катодного распыления и возможных погрешностей измерений.

Целью данных исследований являлось экспериментальное определение относительных скоростей катодного распыления большой группы металлов и углерода в наиболее распространенном режиме тлеющего разряда постоянного тока, используемом для атомно-эмиссионного спектрального анализа, сопоставление их с экспериментальными данными других авторов и физико-химическими характеристиками распыляемых элементов для выявления общих зависимостей, позволяющих обнаруживать ошибочные экспериментальные данные и прогнозировать скорости распыления исследуемого материала.

Экспериментальная часть

Исследования проведены с использованием атомно-эмиссионного спектрометра LECO GDS 850 A с тлеющим разрядом постоянного тока (внутренний диаметр отверстия анода 4 мм) при оптимальных операционных условиях анализа (30 мА, 700 В, давление аргона 1493-1507 Па), обеспечивающих плоскую форму дна кратера [6]. Измерение объема кратера выполнено с помощью механического профилометра модели 130 (завод изготовитель «ПРОТОН-МИЭТ») с алмазной иглой. Обработку результатов измерений на профилометре проводили с помощью специально разработанного программного обеспечения, позволяющего надежно оценивать глубину кратера z (см) [6].

Скорость распыления находили по обычной формуле, учитывающей объем кратера катодного распыления D и время его распыления t , с:

$$SR_{Me} = D \rho / 2t = z \pi \rho / 2t \quad (1)$$

где D – диаметр кратера, см; ρ – плотность распыляемого материала [7-9], г/см³. Полученные нами экспериментальные значения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ также приведены в табл. 1.

Обсуждение полученных результатов

Сопоставление с опубликованными скоростями катодного распыления металлов

На рис. 1 графически сопоставлены опубликованные в [1-4] и полученные нами экспериментальные значения относительных скоростей распыления элементов $RSR_{Me/Fe}$. Во всех трех рассмотренных случаях наблюдаются линейные зависимости с достаточно высокими коэффициентами корреляции, что свидетельствует о согласованности данных, полученных из разных источников. В то же время зависимости имеют хорошо различающийся тангенс угла наклона, т.е. значения скоростей распыления, полученные разными авторами [1-4] в различных условиях эксперимента, действительно значимо

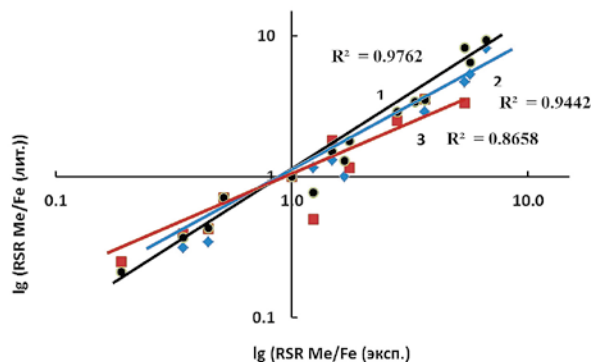


Рис. 1. Сопоставление опубликованных значений относительных скоростей распыления металлов $RSR_{Me/Fe(лит.)}$ (1 – [1, 4], 2 – [3] и 3 – [2]) с нашими экспериментальными данными $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$

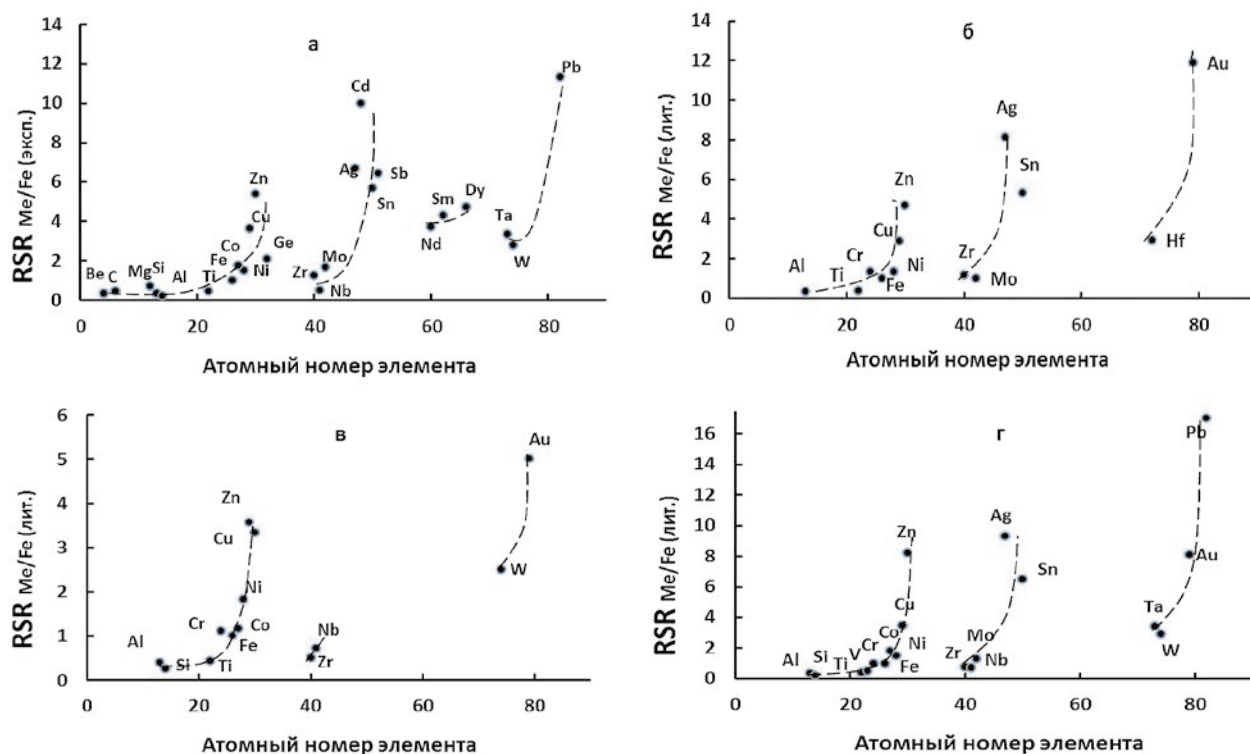


Рис. 2. Зависимость относительной скорости распыления элементов $RSR_{Me/Fe}$ от их атомного номера (наши экспериментальные данные $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ – а; опубликованные данные $RSR_{Me/Fe(лит.)}$: б – [1, 4]; в – [2]; г – [3])

отличаются друг от друга, даже для относительных скоростей распыления элементов.

Связь относительной скорости катодного распыления элементов с их физико-химическими характеристиками

Судя по данным табл. 1, относительная скорость катодного распыления металлов достаточно сложным образом зависит от их индивидуальных физико-химических характеристик. Установить такую конкретную математическую связь уже давно пытались в ряде экспериментальных и теоретических работ. Например, в [3, р. 159] отмечено, что зависимость относительной скорости распыления металлов от атомного номера элемента в Периодической системе не линейна и соблюдается только в ограниченном диапазоне атомных номеров. О возрастании значений скорости распыления в интервале атомных номеров 24-29 отмечено в работе [10]. В [11] изложено наблюдение об изменении скорости распыления для элементов одной группы Периодической таблицы (Mg, Sr и Ba), сводящееся к тому, что значение скорости их распыления уменьшается с увеличением атомного номера элемента.

Сопоставление наших экспериментальных данных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ с атомными номерами элементов в Периодической системе также показывает, что между ними зависимость есть, но она далеко не является однозначной и представляет собой кусочно-повторяющуюся функцию, выполняемую лишь в определённом интервале атомных номеров (рис. 2, а). Так, например, от 12 до 32 атомно-

го номера относительные скорости распыления металлов монотонно возрастают, затем значения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ резко падают и снова растут до атомного номера 51. Дальше снова происходит разрыв функции с падением значений $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$. Такой же рост значений $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ с последующим падением наблюдается от 60 атомного номера до 82 или, возможно, из-за недостаточности данных, здесь не до конца прослеживаются два участка: от 57 до 71 и от 72 до 83. Эти наблюдаемые участки роста и падения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ по нашему мнению, достаточно близко соответствуют распределению элементов именно по периодам Периодической таблицы: 4-6 (Be-C), 12-14 (Mg-Si), 21-32 (Sc-Ge), 39-51 (Y-Sb), 57-71 (La-Lu) и 72-83 (Hf-Bi). Такие же зависимости относительной скорости распыления от атомного номера элемента ориентировочно прослеживаются и по опубликованным сводкам данных [1-3] (рис. 2, б-г). Только выявить их численно и графически гораздо труднее из-за меньшего числа экспериментально изученных элементов. Практически аналогично также выглядят наши экспериментальные и опубликованные зависимости относительной скорости распыления элементов $RSR_{Me/Fe}$ от их атомной массы (рис. 3), что вполне объяснимо, учитывая однозначную связь между атомными номерами и атомными массами элементов в Периодической таблице.

В ряде работ [3, 12-16] подробно рассматривается зависимость эмиссионного выхода элементов от их атомного номера в Периодической системе. Эмиссионный выход (emission yield) – это

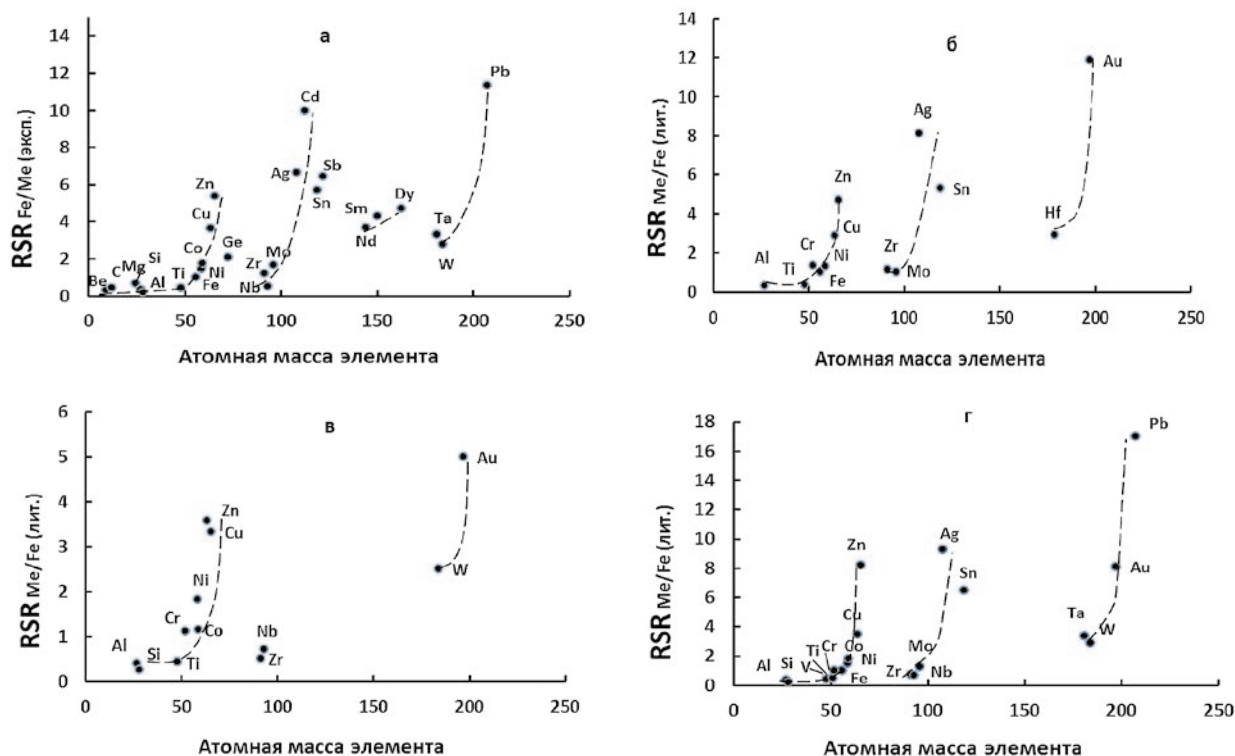


Рис. 3. Зависимость относительной скорости распыления элементов $RSR_{Me/Fe}$ от их атомной массы (наши экспериментальные данные $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ – а; опубликованные данные $RSR_{Me/Fe(лит.)}$: б – [1, 4]; в – [2]; г – [3])

величина, обычно используемая во вторично-ионной масс-спектрометрии и технике катодного распыления материалов, которая характеризует число вторичных частиц (ионов или атомов), выбитых с поверхности материала при ее бомбардировке одной первичной ускоренной тяжелой частицей (ионом или атомом) [12]. В упомянутых выше работах установлено, что, при постоянной энергии бомбардирующих тяжелых частиц и постоянном угле их падения на поверхность, эмиссионный выход частиц с поверхности определяется распределением элементов, составляющих поверхность распыляемого материала, по периоду Периодической таблицы: в начале периода эмиссионный выход мал, к концу периода увеличивается в несколько раз и

резко падает в начале следующего периода. Эта закономерность повторяется для каждого периода. Таким образом, наблюдаемая экспериментально относительная скорость распыления элементов определяется в первую очередь их эмиссионным выходом, т.е. положением элементов в Периодической таблице.

Но относительная скорость распыления металлов и их эмиссионный выход, несомненно, должны быть связаны с конкретными физико-химическими характеристиками данных металлов. Для выяснения этого мы изучили зависимость относительной скорости распыления металлов $RSR_{Me/Fe}$ от большого числа их физико-химических характеристик (табл. 2).

Таблица 2

Справочные физико-химические характеристики элементов [7, 8, 9]: A – атомная масса; N – атомный номер; r – металлический атомный радиус; $T_{\text{плав.}}$ – температура плавления; $T_{\text{кип.}}$ – температура кипения; ρ – плотность материала; ε – электропроводность при 293 К; $E_{\text{кр.реш.}}$ – энергия кристаллической решетки; $E_{\text{связи}}$ – энергия связи атомов при 0 К; U_0 – теплота (энергия) сублимации при 298 К. Черным цветом выделены элементы, для которых нами экспериментально измерены относительные скорости катодного распыления $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ (табл. 1), а их физико-химические свойства были далее использованы для теоретических выводов; красным цветом выделены элементы, для которых спрогнозированы значения $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ в наших условиях эксперимента

Элемент	A , а.е.м.	N	r , нм	$T_{\text{плав.}}$, К	$T_{\text{кип.}}$, К	ρ , г/см ³	ε , МСм/м	$E_{\text{кр.реш.}} \cdot 10^{-6}$, Дж/(кг·моль)	$E_{\text{связи}}$, эВ/атом	U_0 , Дж/моль	$\rho r / T_{\text{плав.}} = RSR_{\text{модель}}$	$RSR_{Me/Fe}$ (прогноз.)
Ag	107.870	47	144	1234	2436	10.49	62	290	2.96	285121	1.22	-
Al	26.9815	13	143	832	2621	2.71	38.2	314.1	3.34	314010	0.47	-
Au	196.967	79	144	1336	3120	19.30	43.5	345	3.78	787118	2.08	8.12
B	10.811	5	91	2300	4200	2.34	100	408	5.81	581965	0.09	0.05
Be	9.0122	4	113	1556	2744	1.816	15.2	321.6	3.33	325314	0.13	-
Bi	208.98	83	182	544	1700	9.84	0.92	208	2.15	184638	3.29	13.02

Эле- мент	A, а.е.м.	N	r, нм	T _{плав.} , К	T _{кип.} , К	ρ, г/см ³	ε, МСм/м	E _{кр.реш.} ·10 ⁻⁶ , Дж/(кг·моль)	E _{связи} , эВ/атом	U ₀ , Дж/моль	ρ·r / T _{плав.} = RSR _{модель}	RSR _{Me/Fe} (прогноз.)
C	12.1115	6	77	-	4470	2.216	14.3·10 ⁻²	720	7.36	718873	-	-
Cd	112.40	48	152	594	1043	8.65	13.3	116	3.12	112206	2.21	-
Ce	140.12	58	183	1077	3743	6.77	1.33	356.1	1.33	314010	1.15	4.34
Co	58.9332	27	126	1768	3150	8.862	15.4	430	4.387	425379	0.63	-
Cr	51.996	24	128	2176	2840	7.16	7.7	337.5	4.1	396071	0.42	1.39
Cu	63.54	29	128	1356	3150	8.92	58.8	342	3.5	338712	0.84	-
Dy	162.50	66	177	1680	2603	8.45	1.11	364.7	3.1	298100	0.89	-
Dy	162.50	66	177	1680	2603	8.45	1.11	364.7	3.1	298100	0.89	3.29
Fe	55.847	26	127	1812	3160	7.86	10	405.5	4.387	417843	0.55	-
Ga	69.72	31	139	303	2516	5.91	7.35	276.7	2.78	270886	2.71	10.67
Gd	157.25	64	179	1585	3073	7.96	0.7	364.7	4.14	216457	0.90	3.32
Ge	72.59	32	139	1210	3125	5.323	1.54·10 ⁻⁶	328.5	3.87	380161	0.61	-
Hf	178.49	72	159	2250	3473	13.09	2.5	146	6.35	607086	0.93	3.43
Ho	164.93	67	176	1734	2763	8.76	1.11	-	3	314010	0.89	3.28
In	114.82	49	166	1773	2323	7.3	11.9	244	2.6	237391	0.68	2.45
Ir	192.2	77	135	2727	4450	22.36	20.4	641.5	6.93	633463	1.11	4.17
La	138.91	57	187	1193	3643	6.18	1.77	369	4.491	418680	0.97	3.61
Lu	174.94	71	174	1928	3273	9.81	1.47	364.7	4.4	319871	0.89	3.27
Mg	24.312	12	160	923	1376	1.74	25	150.2	1.53	147375	0.30	-
Mo	95.94	42	140	2890	5100	10.2	20	652	6.81	662770	0.49	-
Nb	92.906	41	147	2770	5115	8.57	6.25	773	7.47	722223	0.45	-
Nd	144.24	60	182	1297	3384	6.69	1.56	364.7	3.35	321128	0.94	-
Nd	144.24	60	182	1297	3384	6.69	1.56	364.7	3.35	321128	0.94	3.49
Ni	58.71	28	124	1728	3110	8.963	13.3	426	4.435	424123	0.64	-
Os	190.2	76	134	3500	5573	22.48	11.2	730	-	730597	0.86	3.17
Pb	207.19	82	174	600.6	2024	11.34	5.27	194	2.04	196361	3.29	-
Pd	106.4	46	137	1823	3385	12.017	7.7	390	3.936	397327	0.90	3.34
Pm	144.9128	61	182	1300	3473	7.26	-	-	-	293076	1.02	3.80
Pr	140.907	59	182	1208	3290	6.475	1.47	364.7	3.9	356297	0.98	3.63
Pt	195.09	78	138	2043	3980	21.5	10.2	510	5852	564381	1.45	5.57
Re	186.2	75	137	3308	5915	20.9	5	793	8.1	776233	0.87	3.19
Rh	102.905	45	134	2239	3940	12.48	19.6	578.5	5.752	554332	0.75	2.71
Ru	101.07	44	134	2700	4500	11.9	13.3	670	6.615	667794	0.59	2.07
Sb	121.75	51	161	903	1898	6.69	2.56	254.4	2.7	262512	1.19	-
Sb	121.75	51	161	903	1898	6.69	2.56	254.4	2.7	262512	1.19	4.52
Sc	44.956	21	164	1811	2900	3.04	1.57	390	3.93	338293	0.28	0.79
Si	28.086	14	117	1683	2890	2.33	0.0001	370	4.64	439614	0.16	-
Sn	118.69	50	158	505	2995	5.75	8.85	302	3.12	302287	1.01	-
Sn	118.69	50	158	505	2995	5.75	8.85	302	3.12	302287	1.01	6.97
Sm	150.35	62	181	1345	1943	7.52	0.995	364.7	2.11	209340	1.80	-
Sm	150.35	62	181	1345	1943	7.52	0.995	364.7	2.11	209340	1.80	3.77
Ta	180.948	73	146	3270	5565	16.6	7.15	775	8.089	780838	0.74	-
Tb	158.924	65	177	1629	2743	8.27	0.86	364.7	4.1	301450	0.90	3.32
Ti	47.90	22	145	1938	3442	4.5	2.28	470	4.855	472271	0.34	-
Tl	204.37	81	171	576	1745	11.85	6.65	182.8	1.87	180032	3.52	13.95
Tm	168.934	69	174	1818	1993	9.27	1.11	-	2.6	242834	0.89	3.28
V	50.942	23	136	2190	3665	6.1	5.5	503	5.3	514558	-	1.21
W	183.85	74	141	3650	5645	19.23	20	905	8.66	845315	0.74	-
Y	88.905	39	181	1773	2903	4.55	1.54	432	4.387	376812	0.46	1.56
Yb	173.04	70	193	1097	1593	7.02	3.7	364.7	1.6	167472	1.24	4.69
Zn	65.37	30	137	692.7	4598	7.14	16.4	131.5	1.35	130879	1.41	-
Zr	91.22	40	160	2128	4598	6.49	2	584	6.316	610435	0.49	-

Примечания: «-» – отсутствие данных.

зическими характеристиками материала мишени выглядит следующим образом:

$$Y = 3 \alpha y E / (4 \pi^2 U_0), \quad (2)$$

где α , y – некоторые экспериментальные постоянные, зависящие от массы бомбардирующего иона и угла падения ионов на мишень; E – энергия бомбардирующего иона; U_0 – энергия сублимации материала мишени. Аналогичная формула в несколько упрощенном виде представлена в работах [12, 23].

В уравнении (2) при прочих равных операционных параметрах (распыление ионами аргона, одинаковая геометрия распыления, постоянные значения давления аргона, силы тока и напряжения разряда – т.е. одинаковая энергия распыляющих ионов) коэффициент распыления материала мишени зависит только от его энергии сублимации, остальные множители являются характеристикой бомбардирующих ионов. В нашем случае (тлеющий разряд постоянного тока в аргоне) – это ионы аргона, поэтому можно свести данное уравнение к упрощенной зависимости

$$Y \sim 1/U_0. \quad (3)$$

Энергия сублимации (количество теплоты, которое необходимо сообщить твердому телу при постоянных значениях температуры и давления, чтобы перевести его из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние; энергия, необходимая атомам твердого тела для преодоления энергетического барьера и перехода с поверхности кристалла в газовую среду [24]) является справочной величиной, но, как утверждается в работе [24], ее определение требует уточнений, и данные из разных литературных источников сильно отличаются. Например, наше проверочное сопоставление теплот сублимации некоторых металлов из разных литературных источников действительно показывает в ряде случаев их существенное расхождение (табл. 3).

Таблица 3

Значения энергии сублимации некоторых металлов, приведенные в различных публикациях

Элемент	Энергия сублимации металлов, кДж/моль		
	[25]	[4]	[26]
Na	108.4	108.0	94
Zn	114.7	130.8	125
Pb	198.9	196.4	-
Al	230.2	314.0	309
Ag	284.7	285.1	268
Cu	340	338.7	322
Fe	393.6	417.8	370
Pt	531.7	564.4	539
Mo	669.9	662.8	625.5
W	879.2	845.3	845.5

В [24, 27] приведен способ расчета энергии сублимации:

$$U_0 = RT [\ln (k T \tau / h) + 0.5 \ln (36 \cdot U_0 / (R T \pi)) + \ln (1 + R T / (2 U_0))], \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, τ – время оседлой жизни атомов, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, при которой проведено измерение энергии сублимации. То есть при постоянной температуре процесса энергия сублимации атомов зависит только от времени их оседлой жизни. В свою очередь, время оседлой жизни атомов зависит [24] от их диаметра d и скорости сублимации v (авторы [24] находили v экспериментально)

$$\tau = A d^2 / (6 v N_0), \quad (5)$$

где N_0 – число Авогадро.

Один из способов расчета энергии и скорости сублимации через физические характеристики металлов представлен в [27]. В этой работе часть поверхности металла нагревали путем облучения известным числом лазерных импульсов. Затем измеряли объем D кратера, полученного в результате облучения, а также параметр шероховатости F . По мнению авторов [27], скорость сублимации v зависит от плотности испаряемого материала ρ и шероховатости поверхности F

$$v = D \rho / (F t n), \quad (6)$$

где t – продолжительность одного лазерного импульса (время распыления), n – число импульсов.

Из экспериментальных формул (5) и (6) следует, что время оседлой жизни атомов (а значит, и энергия сублимации) зависят от плотности распыляемого элемента, его атомного номера и диаметра атома. Таким образом, можно предположить, что абсолютная и относительная скорость распыления материала также в первую очередь связаны с этими параметрами.

Оценить степень зависимости относительной скорости катодного распыления материала от его физико-химических характеристик можно с использованием статистической обработки экспериментальных данных методом множественного регрессионного анализа. Например, в случае, если исследуемая величина зависит от нескольких факторов, может быть составлено уравнение линейной (7) или нелинейной (8) регрессии [28]:

$$Z = a + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n \quad (7)$$

и

$$Z = a + b_1 x_1 + b_2 x_1^2 + b_3 x_1^3 + \dots + b_4 x_1^n, \quad (8)$$

где Z – исследуемая величина; x_1, x_2, \dots, x_n – переменные (факторы), оказывающие влияние на величину Z ; b_1, b_2, \dots, b_n – коэффициенты уравнения регрессии; a – свободный член уравнения

С использованием программы Statistica 12 и Microsoft Excel с надстройкой «Анализ данных» мы провели расчеты коэффициентов регрессии и

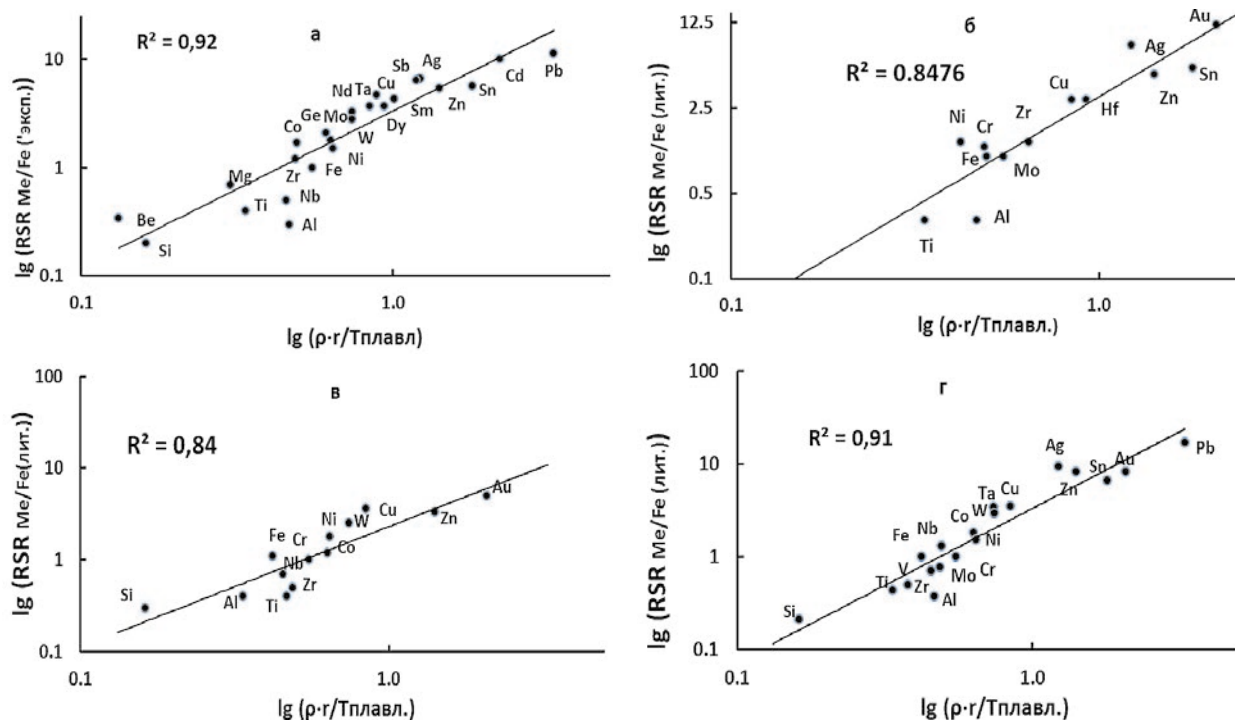


Рис 5. Сопоставление относительных скоростей распыления элементов с их теоретическими модельными оценками на основе физико-химических характеристик элементов $RSR_{\text{модель}} = \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}}$ ([7, 8, 9], табл. 2) по формуле (9): наши экспериментальные данные $RSR_{\text{Me/Fe(эксп.)}}$ – а; опубликованные данные $RSR_{\text{Me/Fe(лит.)}}$: [1, 4] – б; [2] – в; [3] – г

значений t -критерия для оценки значимости влияния физико-химических характеристик элементов (табл. 2) на их экспериментальную (табл. 1) относительную скорость распыления $RSR_{\text{Me/Fe(эксп.)}}$. Кроме того, исследуемые факторы были проверены на мультиколлинеарность, то есть были проведены расчеты, устанавливающие зависимость факторов друг от друга.

Результаты расчетов показывают, что существует значимая корреляционная линейная связь между энергиями кристаллической решетки $E_{\text{кр.реш.}}$, энергиями связи атомов $E_{\text{связи}}$ и относительными скоростями катодного распыления соответствующих элементов $RSR_{\text{Me/Fe(эксп.)}}$. В свою очередь $RSR_{\text{Me/Fe(эксп.)}}$ линейно зависит от температуры плавления $T_{\text{плавл.}}$, температуры кипения $T_{\text{кип.}}$, атомного радиуса r и плотности материала ρ , а температура плавления $T_{\text{плавл.}}$ и атомный радиус r связаны с атомным номером элемента A . С целью исключения мультиколлинеарности системы, для дальнейшего рассмотрения были оставлены те факторы, которые наиболее удобны при расчетах: температура плавления, атомный радиус и плотность. Последующие расчеты также показали, что уравнение нелинейной регрессии для относительной скорости катодного распыления нецелесообразно использовать, так как параметры регрессии $b_2 \dots b_n$ не являются значимыми, то есть незначимы члены уравнения, включающие в себя переменную x в степени, превышающей единицу.

Оценка влияния физико-химических характеристик элементов на скорость их распыления с использованием линейного уравнения регрессии

показала, что значение относительной скорости катодного распыления по нашим экспериментальным данным прямо пропорционально зависит от плотности и атомного радиуса элемента и обратно пропорционально его температуре плавления:

$$RSR_{\text{Me/Fe(эксп.)}} \sim \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}} = RSR_{\text{модель}} \quad (9)$$

Коэффициент регрессии для такой зависимости, учитывающей три физико-химических характеристики элементов, составляет 0.89, что свидетельствует о достоверности полученной модели. Влияние остальных физико-химических характеристик металлов найдено незначительным.

На рис. 5 сопоставлены опубликованные [1-4] и наши экспериментальные значения $RSR_{\text{Me/Fe}}$ с их теоретическими оценками $RSR_{\text{модель}} = \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}}$, для расчетов которых использованы справочные данные (табл. 2 [7, 8, 9]). Хорошо видно, что плотность элемента, его атомный радиус и температура плавления действительно в первую очередь определяют скорость его катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока.

Полезность найденного соотношения (9) можно подтвердить, рассмотрев возможность прогнозирования значений относительной скорости распыления металлов. Для полученных нами экспериментальных данных выполняется зависимость (рис. 5, а)

$$RSR_{\text{Me/Fe(эксп.)}} = 4.0561 \cdot \rho \cdot r / T_{\text{плавл.}} - 0.3222, \quad (10)$$

что позволяет рассчитать прогнозируемые численные значения $RSR_{\text{Me/Fe(прогноз.)}}$ для элементов, экспериментально не изученных нами.

В соответствии с формулой (10) мы рассчитали значения $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ для 29 элементов, не изученных нами экспериментально (табл. 2) и, для наглядного сопоставления, 5 элементов (Dy, Nd, Sb, Sm, Sn – табл. 2), относительные скорости распыления которых измерены экспериментально (табл. 1). На рис. 6 значения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ сопоставлены с атомными номерами элементов и сгруппированы по периодам Периодической таблицы.

Полученные нами экспериментальные $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и спрогнозированные в соответствии с зависимостью (10) значения $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ (рис. 6) хорошо согласуются с отмеченными в ряде литературных источников наблюдениями об изменении скорости распыления [1-3,10,11] и эмиссионного выхода [12-16] в зависимости от атомного номера элемента. Наблюдаемые участки роста и падения $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ близко соответствуют распределению элементов по периодам Периодической таблицы: 4-6 (Be-C), 12-14 (Mg-Si), 21-32 (Sc-Ge), 39-51 (Y-Sb), 57-83 (La-Lu-Hf-Bi). Заметное изменение значений относительной скорости катодного распыления с ростом атомного номера элемента практически отсутствует для ряда редкоземельных элементов La-Lu (атомные номера 57-71). Это можно объяснить близким сходством их физико-химических свойств, обусловленным подобным строением их электронной оболочки.

Сравнение полученных нами экспериментальных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и прогнозируемых значений $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$ для Dy, Nd, Sb, Sm, Sn показывает (табл. 1 и 2, рис. 6) общую согласованность результатов измерений и расчетов. Расхождение в численных данных в первую очередь связано, по нашему мнению, с шероховатостью поверхности распыляемых металлов и погрешностью измерений глубины кратеров катодного травления. Так, например, Sn, Dy и Sm достаточно плохо поддаются механической обработке поверхности перед измерениями из-за мягкости металлов.

Сопоставление наших экспериментальных $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ и литературных $RSR_{Me/Fe(лит.)}$ относительных скоростей катодного распыления элементов (табл. 1) с их теоретическими модельными оценками $RSR_{модель} = \rho \cdot r / T_{плав.}$ (табл. 2) позволяет сделать прогнозы о границах применимости метода атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом постоянного тока для послыйного анализа металлов. Так, например, экспериментально для ряда металлов не удалось получить воспроизводимую форму кратера ионного травления Bi ($RSR_{модель} = 3.29$, $T_{плав.} = 544.5$ K), либо измерения объема кратера были произведены с большой погрешностью: для Pb ($RSR_{модель} = 3.29$, $T_{плав.} = 600.6$ K) и Cd ($RSR_{модель} = 2.21$, $T_{плав.} = 594$ K). Кроме того, литературные данные $RSR_{Me/Fe(лит.)}$ из различных источников [1-4] значительно (более чем в 2 раза) отличаются для золота ($RSR_{модель} = 2.08$, $T_{плав.} = 1336$ K). Следовательно, для металлов, имеющих значение $RSR_{модель} = \rho \cdot r / T_{плав.} > 2.0$ [(г/см³) нм/К] затруднительно добиться воспроизводимой формы кратеров катодного травления, измерить точно их объем и получить однозначные результаты послыйного анализа. Вероятно это обусловлено полным или частичным расплавлением металла в кратере тлеющего разряда постоянного тока. По-видимому, подобные затруднения возникнут также при измерениях скорости катодного травления для следующих металлов: Ti ($RSR_{модель} = 3.52$, $T_{плав.} = 576$ K) и Ga ($RSR_{модель} = 2.71$, $T_{плав.} = 303$ K).

Заключение

Экспериментально определены для 25 металлов и углерода относительные скорости катодного распыления в тлеющем разряде постоянного тока, используемом в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Сопоставление с опубликованными данными показало общую согласованность измерений и подтвердило необходимость измерения скоростей катодного распыления материалов при конкретных аналитических определениях.

Статистическими расчетами методом множественного регрессионного анализа установлено, что

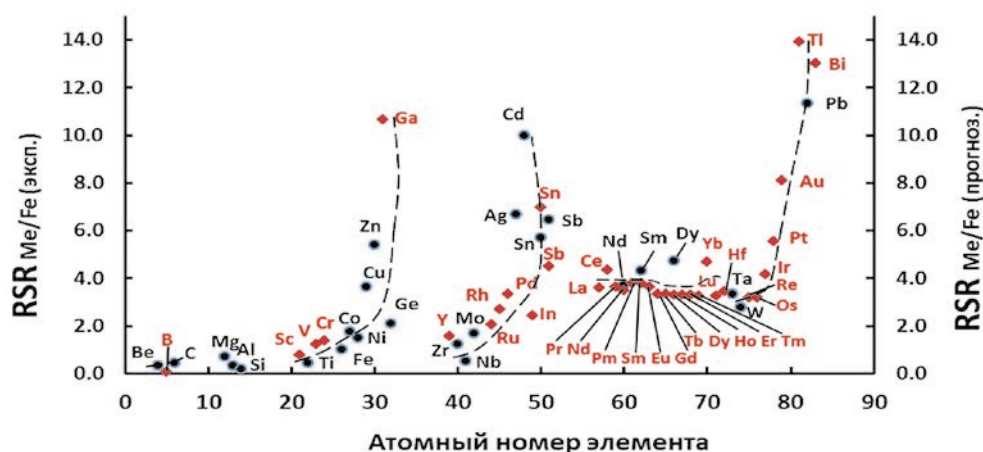


Рис. 6. Сопоставление относительных скоростей распыления элементов $RSR_{Me/Fe(прогноз.)}$, рассчитанных по формуле (10) (выделены красным цветом), и $RSR_{Me/Fe(эксп.)}$ полученных нами (выделены черным цветом), с атомным номером этих элементов (табл. 2)

скорость распыления элементов в первую очередь определяется их атомным радиусом, плотностью и температурой плавления. Полученная зависимость позволяет прогнозировать скорости распыления элементов для конкретных условий анализа, выявлять их ошибочные измерения, оценивать границы применимости метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом для послыйного изучения материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Understanding calibration for glow discharge optical emission spectrometry (GD-AES). Spectroscopy Performance Note. LECO Corporation, 2011. 3 p.
2. Sputtering Rates [электронный ресурс]: <http://www.tazgmbh.com/pdf/sputterraten.pdf> (дата обращения 03.08.2015).
3. Nelis T., Payling R. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy A Practical Guide. Cambridge: RSC, 2003. 227 p.
4. Maul Ch.L. Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry: The Methodology, Calibration and Analytical Performance for Bulk and Quantitative Depth Profile Analysis // ILAP Conference. USA, 2008. 71 p.
5. Glow discharge optical emission spectrometry for the analysis of metallic coatings on steel GAMeS / Kuypers S. [et al.] [электронный ресурс]: http://www.belspo.be/belspo/organisation/publ/pub_ostc/NM/NMA06_en.pdf (дата обращения 03.08.2015)].
6. Чичерская А.Л., Пупышев А.А. Определение характеристик распыления электролитического покрытия Ni-P с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 54-62.
7. Физико-химические свойства элементов. Справочник: под ред. Г. В. Самсонова. Киев: Наукова думка, 1965. 807 с.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 798 с.
9. Химическая энциклопедия. В 5 кн. Кн. 4; под ред. Зефинова Н. С. М.: Большая российская энциклопедия, 1995.
10. Bengston A., Danielsson L. Depth profiling of thin films using a Grimm-type glow discharge lamp // Thin Solid Films. 1985. V. 124. P. 231-236.
11. Benninghoven A., Wiedmann L. Investigation of surface reactions by the static method of secondary ion mass spectrometry. IV. The oxidation of magnesium, strontium and barium in the monolayer range // Surface science. 1974. V 41. P. 483-492.
12. Chanbasha A.R. A study of the effects of ultralow-energy secondary ion mass spectrometry (SIMS) on surface transient and depth resolution: thesis Ph. D. Singapore, National University of Singapore, 2007. 90 p.
13. Sputter Yields Values. Электронный ресурс: <http://www.npl.co.uk/science-technology/surface-and-nanoanalysis/services/sputter-yield-values> (дата обращения 03.08.2015).
14. Kaminsky M. Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces. Springer-Verlag, 1965. 413 p.
15. Heide P. Secondary ion mass-spectrometry. An introduction to principles and practices. New York: J. Wiley and Sons, 2014. 386 p.
16. Useful Information and Facts about the Practice of Sputtering [электронный ресурс]: <http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/IQE11-35/sputter-info.pdf> (дата обращения 03.08.2015).
17. Van Wyk G.N., Lategan A.H. A formula for the calculation of the sputtering yield of polycrystalline materials // Radiation Effects Letters. 1982. V. 68. P. 107-112.

18. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: 2-х т., под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984.
19. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets // Physical review, 1969. V. 184, № 2. P. 383-416.
20. Seah M.P., Nunney T.S. Sputtering yields of compounds using argon ions // Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. V. 43. P. 1-12.
21. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions / M.P. Seah [et al.] // Surface and interface analysis. 2005. V. 37. P. 444-458.
22. Seah M. P. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields II: for neon and xenon ions // Nuclear Instrument and methods in physics research B, 2005. V. 229. P. 348-358.
23. Основные закономерности распыления GaAs (001) ионами Ar с энергией Ar 1-9 кэВ / Н. А. Берт [и др.] // Журнал технической физики. 1992. Т. 62, № 4. С. 162-170.
24. Драпкин Б. М., Руденко В. А. Об определении энергии сублимации металлов // Журнал технической физики. 1992. Т. 62, № 9. С. 125-130.
25. Путилов К. А. Курс физики. Том 1. Механика. Акустика. Молекулярная физика. Термодинамика. М.: Государственное издательство физико-математической литературы. 1963. 560 с.
26. Лучинский Г. П. Курс химии. Учебник для инженерно-технических специальностей (нехимических ВУЗов). М.: Высшая школа. 1985. 416 с.
27. А.с. 1827603 А1 СССР, G 01 N 25/14. Способ определения сублимации металлов / Драпкин Б. М., Руденко В. А., Юзина О. В. (СССР) № 4907530/25; заявл. 04.02.91; опубл. 15.07.93, Бюл. № 26. 2 с.
28. Ферстер Э., Ренц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа: пер. с нем. М.: Финансы и статистика, 1983. 302 с.

REFERENCES

1. Understanding calibration for glow discharge optical emission spectrometry (GD-AES). Spectroscopy Performance Note. LECO Corporation, 2011. 3 p.
2. Sputtering Rates. Available at: <http://www.tazgmbh.com/pdf/sputterraten.pdf> (accessed 03 August 2015 r).
3. Nelis T., Payling R. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy A Practical Guide. Cambridge: RSC, 2003. 227 p. doi:10.1039/9781847550989-FP001.
4. Maul Ch.L. Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry: The Methodology, Calibration and Analytical Performance for Bulk and Quantitative Depth Profile Analysis. ILAP Conference. USA, 2008, pp. 71.
5. Kuypers S., Chen H., Havermans D., Kemps R., Schoeters M., Wegener W., Bourgeois Y., Crener K., Jadin A. Glow discharge optical emission spectrometry for the analysis of metallic coatings on steel GAMeS. Available at: http://www.belspo.be/belspo/organisation/publ/pub_ostc/NM/NMA06_en.pdf (accessed 03.08.2015).
6. Chicherskaia A.L., Pupyshev A.A. [Characterisation of sputtering electroplating Ni-P using atomic emission spectrometer with glow discharge GDS 850 A]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2014, vol. 18, no. 1, pp. 54-62 (in Russian).
7. Samsonov G. V. *Fiziko-khimicheskie svoistva elementov. Spravochnik*. [Physico-chemical properties of the elements. Directory]. Kiev: Naukova dumka, 1965, 807 p. (in Russian).
8. Kittel' Ch. *Vvedenie v fiziku tverdogo tela*. [Introduction to Solid State Physics]. Moscow, Nauka, 1978, 798 p.

9. Zefirov N. S. *Khimicheskaya entsiklopediya. Kn. 4* [Chemical Encyclopedia. Vol. 4], Moscow, Bol'shaia rossiiskaia entsiklopediya, 1995 (in Russian).
10. Bengtson A., Danielsson L. Depth profiling of thin films using a Grimm-type glow discharge lamp. *Thin Solid Films*, 1985, no. 124, pp. 231-236.
11. Benninghoven A., Wiedmann L. Investigation of surface reactions by the static method of secondary ion mass spectrometry. IV. The oxidation of magnesium, strontium and barium in the monolayer range. *Surface science*, 1974, no. 41, pp. 483-492.
12. Chanbasha A.R. *A study of the effects of ultralow-energy secondary ion mass spectrometry (SIMS) on surface transient and depth resolution*. Ph. D. diss. Singapore, 2007. 90 p.
13. *Sputter Yields Values*. Available at: <http://www.npl.co.uk/science-technology/surface-and-nanoanalysis/services/sputter-yield-values> (accessed 05.05.2015).
14. Kaminsky M. *Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces*. Springer-Verlag, 1965, 413 p.
15. Heide P. *Secondary ion mass-spectrometry. An introduction to principles and practices*. New York: J. Wiley and Sons, 2014, 386 p.
16. *Useful Information and Facts about the Practice of Sputtering*. Available at: <http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/IQE11-35/sputter-info.pdf> (accessed 03.08.2015).
17. Van Wyk G.N., Lategan A.H. A formula for the calculation of the sputtering yield of polycrystalline materials. *Radiation Effects Letters*, 1982, no. 68, pp. 107-112.
18. Berish R. *Raspylenie tverdykh tel ionnoi bombardirovkoj. Kn.1: Fizicheskoe raspylenie odnoelementnykh tverdykh tel* [Sputtering of Solids by Particle Bombardment, Vol. 1: Physical sputtering of single-element solid], Moscow, Mir, 1984 (in Russian).
19. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical review*, 1969, vol. 184, no. 2, pp. 383-416.
20. Seah M.P., Nunnery T.S. Sputtering yields of compounds using argon ions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, no. 43, pp. 1-12. doi: 10.1088/0022-3727/43/25/253001.
21. Seah M.P., Clifford C.A., Green F.M., Gilmore I.S. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions. *Surface and interface analysis*, 2005, no. 37, pp. 444-458. doi: 10.1002/sia.2032.
22. Seah M.P. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields II: for neon and xenon ions. *Nuclear Instrument and methods in physics research B*, 2005, no. 229, pp. 348-358. doi:10.1016/j.nimb.2004.12.129.
23. Bert N.A., Pogrebetskii K.Iu., Soshnikov I.P., Iur'ev Iu.N. [Basic laws of spraying GaAs (001) Ar ions with an energy of Ar 1-9 keV]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 1992, vol. 62, no. 4, pp. 162-170 (in Russian).
24. Drapkin B.M., Rudenko V.A. [Determining the energy of sublimation of metals]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Journal Technical Physics], 1992, vol. 62, no. 9, pp. 125-130 (in Russian).
25. Putilov K.A. *Kurs fiziki. Tom 1. Mekhanika. Akustika. Molekuliarnaya fizika. Termodinamika* [The course of physics. 1. Mechanics. Acoustics. Molecular Physics. Thermodynamics]. Moscow, Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko-matematicheskoi literatury, 1963, 560 p.
26. Luchinskii G.P. *Kurs khimii. Uchebnik dlia inzhenerno-tekhnicheskikh spetsial'nostei (nekhimicheskikh VUZov)* [Chemistry course. Textbook for technical specialties (non-chemical universities)]. Moscow: Vysshaya shkola, 1985, 416 p. (in Russian)
27. Drapkin B.M., Rudenko V.A., Ziuzina O.V. *Sposob opredeleniia sublimatsii metallov*. [A method for determining metal sublimation]. Patent USSR № 4907530/25, 1993. (in Russian).
28. Ferster E., Rents B. Methoden der korrelations und regressionsanalyse. Verlag die wirtschaft Berlin, 1979, 302 p. (Russ. ed.: Ferster E., Rents B. *Metody korreliatsionnogo i regressionnogo analiza*. Moscow, Finansy i statistika, 1983, 302 p.